

改性钙钛酸铅陶瓷的电导性能研究

汤淑雯¹, 朱丽慧¹, 刘庆峰², 黄清伟²

(1. 上海大学 材料工程系, 上海 200072; 2. 上海普尔传感器有限公司, 上海 201314)

摘要:当掺钙钛酸铅(PCT)用作为压电、热释电材料时,除介电性能外,电导性能也是重要的性能参数。采用传统固相法制备掺钙钛酸铅系陶瓷,研究了不同掺杂量的 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 及烧结助剂 NiO 、 Bi_2O_3 对陶瓷相结构、介电损耗和电导性能的影响。结果表明,在 1180°C 下烧结 2 h,得到纯钙钛矿结构的改性陶瓷,陶瓷介电损耗降低; $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量对 PCT 系陶瓷在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 的电阻温度稳定性有明显影响,随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量增加电阻温度系数(TCR)增大;在 $\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 中加入 NiO 、 Bi_2O_3 后有效降低了陶瓷在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 的电阻温度系数;掺杂元素种类和掺杂量对陶瓷在 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 的 TCR 值基本没有影响,TCR 值约为 $-0.15\mu\text{C}^{-1}$ 。

关键词:掺钙钛酸铅系陶瓷;掺杂; $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$; 电导性能; 电阻率; 电阻温度系数

中图分类号:TM282

文献标识码:A

Study on Conductivity of Modified Ca-additive PbTiO_3 Ceramics

TANG Shuwen¹, ZHU Lihui¹, LIU Qingfeng², HUANG Qingwei²

(1. Dept. of Materials Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Shanghai PIR Sensor Co., Ltd, Shanghai 201314, China)

Abstract: In addition to dielectric property, conductivity of the Ca-doped PbTiO_3 ceramics (PCT) is a very important performance parameter when it is used as piezoelectric and pyroelectric materials. The Ca-doped PbTiO_3 ceramics were prepared by traditional solid-state process. The effects of $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ doping amount and sintering aids NiO , Bi_2O_3 on crystallographic phase, dielectric loss and conductivity of Ca-doped PbTiO_3 ceramics were investigated in this work. Results show that the modified ceramics with pure perovskite structure are obtained after sintered at 1180°C for 2 h, and the dielectric loss decreases significantly. Temperature stability of resistance of Ca-doped PbTiO_3 ceramics at $20\sim 40^\circ\text{C}$ is influenced significantly by $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ doping amount. Resistive-temperature coefficient (TCR) of ceramic increases with the increase of $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ content. At $20\sim 40^\circ\text{C}$ the resistive-temperature coefficient of $\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ceramic is effectively decreased after NiO and Bi_2O_3 is added into the ceramic. Resistive-temperature coefficient of ceramics at $20\sim 80^\circ\text{C}$ are hardly influenced by element types and doping amount, and the TCR value is about $-0.15\mu\text{C}^{-1}$.

Key words: Ca-doped PbTiO_3 ceramics; doping; $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$; conductivity; resistivity; temperature coefficient of resistance

0 引言

钛酸铅是应用广泛的电子陶瓷。当作为压电、热释电材料制作器件时,钛酸铅常作为信号源使用,此时电阻率的大小、温度稳定性就会影响对外信号的输出及稳定性,继而影响器件的性能。因此,电阻率是钛酸铅陶瓷的重要性能参数。掺钙钛酸铅(PCT)材料综合性能优异^[1-4],但其介电损耗偏高。 Sb 、 Mn 和 Bi_2O_3 、 NiO 是常见的添加元素和烧结助

剂,适量掺入能有效提高材料的综合性能,如降低损耗、提高压电系数等^[5-9]。关于钙钛酸铅陶瓷中掺入 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 、 Bi_2O_3 、 NiO 对其性能影响的研究^[10]很少。周桃生等^[10]发现 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 在 B 位复合取代改性 PCT 陶瓷后,材料具有压电活性高等优点,但未研究掺杂对陶瓷电导性能的影响规律。本文研究了不同含量的元素 Sb 和 Mn 共掺及助烧剂 NiO 、 Bi_2O_3 对 PCT 系陶瓷的物相、介电损耗及电导性能

收稿日期:2014-07-15

作者简介:汤淑雯(1989-),女,江西鹰潭人,硕士生,主要从事钙钛酸铅陶瓷的制备及性能研究。

的影响,尤其研究了陶瓷电阻温度系数(TCR)的变化规律。

1 实验

1.1 材料配方及样品制备

材料组成如表1所示。实验所用原料 CaCO_3 、 Sb_2O_3 、 NiO 为分析纯, Pb_3O_4 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 Bi_2O_3 为化学纯。

表1 材料组成

编号	配方
PCT0	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{TiO}_3$
PCT1	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$
PCT2	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$
PCT3	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$
PCT4	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$
PCT5	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$
PCT6	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$
PCT3#	$\text{Pb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3 + 0.5\%\text{NiO} + 1\%\text{Bi}_2\text{O}_3$

采用传统固相法制备 PCT 系陶瓷,因为烧制过程中 PbO 会大量挥发,配料时加入过量 5%(摩尔分数)的 Pb 以保证化学计量比。原料称量后球磨 4 h 进行混料,粉料烘干成型后在 900 °C 预烧 2 h,再进行粉碎球磨、造粒、冷等静压成型、排胶,然后试样放在充满铅气氛的密闭刚玉坩埚中,在 1 180 °C 下保温 2 h 进行烧制。将烧成的样品打磨、抛光、涂覆银电极,在 150 °C 的硅油中加压 6 kV/mm,极化 12 min,放置 24 h 后测试其性能。

1.2 分析测试

采用日本理学电机株式会社生产的 D/MAX2500V+/PC 型 X 线衍射仪(XRD)进行物相分析,电压 45 kV,电流 250 mA,扫描速度为 8 (°)/min;用 TH2819 型 LCR 精密电桥测量样品在 1 kHz 下的介电损耗 $\tan \delta$;用 PC40B 型数字绝缘电阻测试仪测量样品的电阻。

2 结果与讨论

2.1 PCT 系陶瓷的 XRD 图谱

图1为不同 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量及加入 NiO 、 Bi_2O_3 的 PCT 陶瓷的 XRD 图谱。由图可知,掺杂不同含量 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 及 NiO 、 Bi_2O_3 后的 PCT 陶瓷烧结样品的结晶性能良好,且均未发现其他衍射杂峰,试样为纯钙钛矿结构,不含恶化性能的焦绿石相。

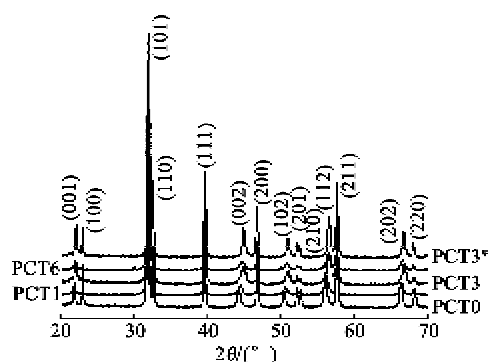


图1 不同 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量及加入 NiO 、 Bi_2O_3 的 PCT 陶瓷的 XRD 图

2.2 PCT 系陶瓷的电阻率及介电损耗变化规律

图2是 PCT 系陶瓷电阻率随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量的变化曲线。由图可知,掺入 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 后陶瓷电阻率先增加后减小,掺杂量为 2%(摩尔分数)时陶瓷的电阻率最大,达 $7.982 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

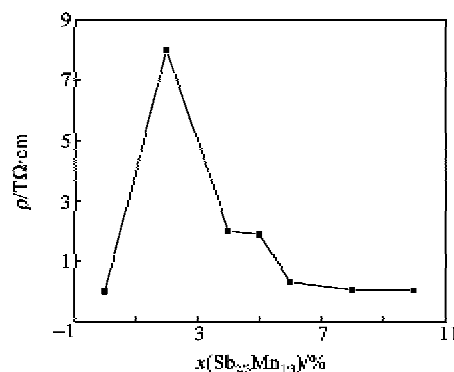


图2 PCT 系陶瓷室温电阻率随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量的变化

杂质及缺陷的存在是影响均匀材料导电性的主要内在因素,材料中形成间隙或缺陷固溶体时其电阻率减小^[11]。钛酸铅中掺入 20%(摩尔分数)的 Ca 及不同含量的 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 后只有单一钙钛矿相(见图1),组分均匀,因而 Ca 、 Sb 、 Mn 以固溶形式进入晶格中,在制备陶瓷时又加入了过量的 Pb 避免形成大量的铅空位,故陶瓷电阻率的变化主要是由于这些杂质离子的存在。 Ca^{2+} 进入晶格后势必会造成晶格畸变,引入缺陷^[11],使载流子浓度增加,故相比纯 PbTiO_3 陶瓷电阻率($1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)降低^[12]。在 PCT 中掺入 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 后,由于 Ca 进入 A 位, Sb 、 Mn 进入 B 位,进入晶格后同样会造成晶格畸变, Sb 、 Mn 取代 Ti 后对之前的晶格畸变起到一定补偿作用,对由 Ca 引入的载流子起到束缚作用,从而导致载流子浓度减小。在掺杂量为 2%(摩尔分数)时,可能晶格处于较平衡状态,载流子浓度小,因而陶瓷电阻率大。随着 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 替代 B 位的量增

加,由Sb、Mn引起的晶格畸变增加^[13],使载流子浓度增加,从而陶瓷电阻率下降。

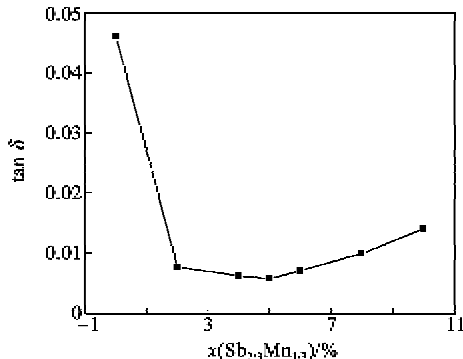


图3 PCT系陶瓷 $\tan \delta$ 随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量的变化

掺入 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 后陶瓷的 $\tan \delta$ 减小, $x(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})=5\%$ 时陶瓷的 $\tan \delta$ 最小, 仅为 0.0057 (见图3)。其中 Mn 属于“硬性添加物”^[14], 能降低损耗。测试陶瓷其他性能发现 $x(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})=5\%$ 时陶瓷的综合电性能最好, 文献[10]研究结果表明, $x(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})=5\%$ 时, 性能最佳, 故对该组分进行了后续掺杂改性。添加少量 NiO 、 Bi_2O_3 后对陶瓷电阻率和介电损耗影响不大。

2.3 PCT系陶瓷的电阻温度系数变化规律

压电、热释电材料通常在 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 使用。图4为PCT0、PCT3和PCT3#陶瓷在 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的TCR变化规律。由图可知, PCT0、PCT3及PCT3#陶瓷具有负电阻温度系数值, 说明PCT系陶瓷的电阻具有随温度升高而减小的特性, 即负温度系数特征。

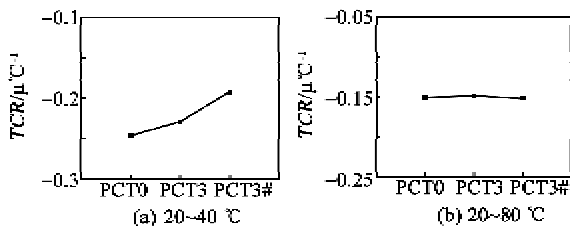


图4 PCT0、PCT3、PCT3#陶瓷的电阻温度系数化

含杂质元素的陶瓷由于杂质活化能比本征离子的活化能小, 故在较低温下杂质电导占主要地位, 在较高温下本征电导起主要作用^[11]。对于含不同元素的PCT系陶瓷在 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 的电阻由掺杂离子电离提供的载流子浓度决定, 如表2所示。陶瓷所含杂质离子的第一电离能都较小, 而第二电离能较大, 难以电离, 因而杂质离子的第二电离能是影响陶瓷TCR的主要因素。电离所需能量来自于热能, 电离能越高则所需热能越多^[11]。PCT0、PCT3、PCT3#

中的杂质离子的第二电离能排序为 $(\text{Ca} < \text{Mn} < \text{Sb} < \text{Bi} < \text{Ni})$ (见表2), 在相同的温度变化区间, 掺杂第二电离能高杂质离子的陶瓷其载流子浓度增加量小, 从而导致陶瓷电阻随TCR变小。如图4(a)所示, PCT3#陶瓷的TCR值最小, PCT3的次之, PCT0的最大。

表2 元素电离能

元素	Ca	Mn	Sb	Bi	Ni
第一电离能/ (kJ/mol)	589.8	717.3	834.0	703.0	737.1
第二电离能/ (kJ/mol)	1145.4	1509.0	1594.9	1610.0	1753.0

与 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TCR变化规律不同, 在 $20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 各组分陶瓷的TCR值基本处于同一水平(见图4(b))。室温范围内主要为杂质离子电离, 但在较高温度时杂质离子激发已饱和, 影响载流子浓度的主要因素转变成为本征离子的激发^[11]。3组样品的基础配方PCT都是 $x(\text{Ca})=20\%$ 的钛酸铅, 导致在 $20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时载流子变化幅度相差不大, TCR也差别不大。

图5为不同温度区间PCT系陶瓷的TCR随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量的变化规律。在 $20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 陶瓷的TCR与图4(b)的变化规律一致, 不同 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量陶瓷的TCR值无明显变化(见图5(b))。而在 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 时随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量增加陶瓷的TCR值增大。由于陶瓷的杂质元素一样, 随杂质浓度增加, 则待电离的离子浓度增大, 因此在升高相同温度下被电离的载流子数量更多。所以含杂质离子多的陶瓷电离出的载流子浓度增加量更多, 故电阻率随温度的变化更大, 即图5(a)所示, TCR值随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量的增加而增大。

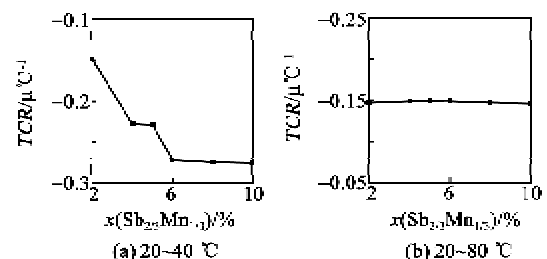


图5 PCT系陶瓷的TCR随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量的变化

对于PCT系陶瓷掺杂元素种类及掺杂量对其常温下的电阻温度稳定性有明显影响, 掺入的元素电离能高浓度低则电阻随温度变化小, 材料稳定性

好;到较高温度时由于以本征电导为主,掺杂元素种类及掺杂量对陶瓷的TCR影响不大。

3 结论

1) 不同含量的 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 能有效调节 PCT 陶瓷电阻率,随着 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量的增加,PCT 陶瓷电阻率先升高后降低。

2) $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 掺杂量对 PCT 系陶瓷在 20~40 °C 的 TCR 有明显影响,TCR 值随 $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量增加而增大。

3) NiO 、 Bi_2O_3 的加入能有效改善 5% $\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ 含量的 PCT 陶瓷在 20~40 °C 的 TCR 值。

4) 在 20~80 °C 掺杂元素种类及掺杂量对 PCT 系陶瓷的 TCR 值影响不大,各组分的 TCR 值基本一致,约为 $-0.15\text{ }\mu\text{C}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] CHI Q G, ZHU H F, LIN J Q, et al. Crystallization behaviors and electric properties of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ thin films prepared by a Sol-Gel route[J]. Appl Surf Sci, 2013, 273: 702-705.
- [2] FU M, CHI Q G, WANG X, et al. Microstructure and electric properties of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering with a seed layer[J]. Mater Lett, 2012, 80: 20-22.
- [3] SINGH A, SREENIVAS K, KATIYAR R S, et al. Evidence of pseudocubic structure in Sol-Gel derived $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.35\sim0.48$) ceramic by dielectric and Raman spectroscopy[J]. J Appl Phys, 2007, 102 (7): 074110.
- [4] CHOPRA S, SHARMA S, GOEL T C, et al. Comparison of Ca-doped and La-doped PT films for pyroelectric sensors[J]. Comput Mater Sci, 2006, 37 (1): 134-140.
- [5] ZENG Y, YAO F, ZHANG G, et al. Effects of Bi_2O_3 - Li_2CO_3 additions on dielectric and pyroelectric properties of Mn doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ thick films[J]. Ceram Int, 2013, 39 (4): 3709-3714.
- [6] PARK H Y, NAM C H, SEO I T, et al. Effect of MnO_2 on the piezoelectric properties of the 0.75Pb $(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ -0.25Pb $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93 (9): 2537-2540.
- [7] DU H, PEI Z, ZHOU W, et al. Effect of addition of MnO_2 on piezoelectric properties of PNW-PMS-PZT ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 421 (1): 286-289.
- [8] 周飞, 龙纪文, 孟中岩. 镍掺杂 PMS-PZ-PT 三元系压电陶瓷压电性能及其热老化行为的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (5): 542-547.
ZHOU Fei, LONG Jiwen, MENG Zhongyan. Study on piezoelectric properties and aging behaviors of PMS-PZ-PT ternary ceramics doped with NiO[J]. J Chin Ceram Soc, 2004, 32 (5): 542-547.
- [9] 陈亚君, 刘鹏义, 祝兰, 等. Sb_2O_3 掺杂 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80}\text{O}_3$ -0.5% MnO_2 压电陶瓷性能[J]. 压电与声光, 2010, 32 (2): 287-289.
CHEN Yajun, LIU Pengyi, ZHU Lan, et al. Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80}\text{O}_3$ -0.5% MnO_2 piezoelectric ceramics doped with Sb_2O_3 [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2010, 32 (2): 287-289.
- [10] 周桃生, 何云斌, 尚勋忠, 等. 一种新型改性 PbTiO_3 压电陶瓷材料研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13 (4): 484-490.
ZHOU Taosheng, HE Yunbin, SHANG Xunzhong, et al. A new modified PbTiO_3 piezoelectric ceramic material[J]. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13 (4): 484-490.
- [11] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011, 167-200.
- [12] 刘冬. 掺杂钛酸铅陶瓷的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2006.
- [13] 姜胜林, 全金雨, 张海波, 等. B 位掺杂对 $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.5}](\text{Zr}_{0.825}\text{Ti}_{0.175})_{1-x}\text{O}_3$ 系陶瓷铁电畴反转的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35 (3): 303-307.
JIANG Shenglin, TANG Jinyu, ZHANG Haibo, et al. Effects of B-site doping on ferroelectric domain switching in $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.5}](\text{Zr}_{0.825}\text{Ti}_{0.175})_{1-x}\text{O}_3$ ceramics[J]. J Chin Ceram Soc, 2007, 35 (3): 303-307.
- [14] 杜红亮, 杜红娜, 周万城, 等. 锰掺杂对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33 (6): 776-779.
DU Hongliang, DU Hongna, ZHOU Wancheng, et al. Effect of manganese doping on microstructure and properties of PNW-PMS-PZT ceramics[J]. J Chin Ceram Soc, 2005, 33 (6): 776-779.